

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-195278

(43)Date of publication of application : 28.07.1998

(51)Int.Cl.

C08L 63/00  
C08G 59/40  
C08K 5/29  
C08L 79/08  
C08L 83/00  
C09D179/08

(21)Application number : 09-003204

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 10.01.1997

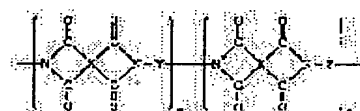
(72)Inventor : SUGAO MICHIMIRO  
KATO HIDETO

## (54) THERMOSETTING RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject composition exhibiting an excellent tackiness to a base at a high temperature and durability of the coating film it makes by heat-treatment at a relatively low temperature for a short time by comprising a specific polyimide resin, epoxy resin, imidazole compound and solvent.

**SOLUTION:** This composition is composed of (A) 100 pts.wt. of a polyimide resin having a repeating unit shown by formula I (X is a tetravalent organic group, e.g. one shown by formula II; Y is composed of 30 to 99mol% of an aromatic diamine residue with a hydroxyl group shown by formula III ((a) is 0 or 1) and 70 to 1mol% of an aromatic diamine residue shown by formula IV (B is shown by formula V); Z is a siloxane diamine residue shown by formula VI; (m) and (n) satisfy the relationships  $0.7 \leq m/(m+n) \leq 0.98$ , and  $0.02 \leq n/(m+n) \leq 0.3$ ; and (b) satisfy the relationship:  $40 \leq (b) \leq 100$ ) and having an average molecular weight of 5000 to 150,000, (B) 0.1 to 20 pts.wt. of an epoxy resin, (C) 0.05 to 5 pts.wt. of an imidazole compound, and (D) an organic solvent, e.g. methyl ethyl ketone.



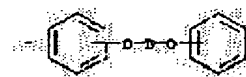
I



II



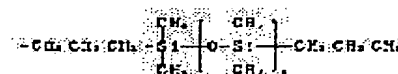
III



IV



V



VI

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3329677

[Date of registration]

19.07.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-195278

(43) 公開日 平成10年(1998) 7月28日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I	
C 0 8 L 63/00		C 0 8 L 63/00	
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40	
C 0 8 K 5/29		C 0 8 K 5/29	
C 0 8 L 79/08		C 0 8 L 79/08	Z
83/00		83/00	
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平9-3204	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成9年(1997) 1月10日	(72) 発明者	菅生 道博 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(72) 発明者	加藤 英人 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料 技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 山本 亮一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 比較的低温で短時間の熱処理により、高温条件下における基材への密着性及び皮膜の耐久性に優れ、なおかつ耐溶剤性の良好なポリイミド樹脂硬化皮膜が得られる熱硬化性樹脂組成物。

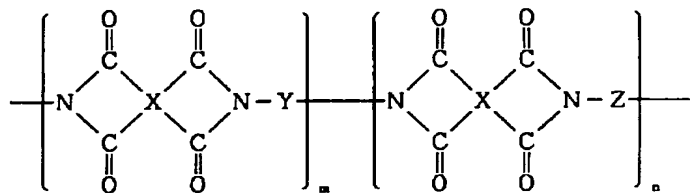
【解決手段】 平均分子量5,000 から 150,000のポリイミド樹脂 100重量部、エポキシ樹脂 0.1重量部～20重量部、イミダゾール化合物0.05重量部～5重量部および有機溶剤からなる熱硬化性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(化1)で表わされる繰り返し単位からなる平均分子量5,000 から 150,000のポリイミド樹脂 100重量部、エポキシ樹脂 0.1重量部～20重量部、

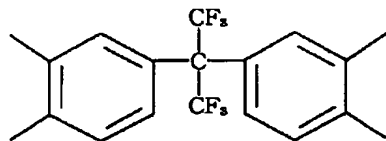
イミダゾール化合物0.05重量部～5重量部および有機溶剤からなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

## 【化1】

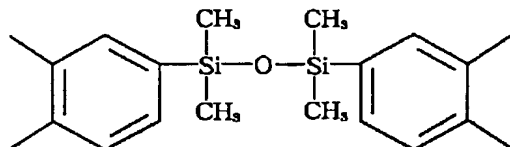


〔(化1)の式中、Xは(化2)、(化3)、(化4)、(化5)のいずれかで表わされる4価の有機基の少なくとも1種、Yは(化6)で表わされるヒドロキシル基を有する芳香族ジアミン残基30モル%から99モル%および(化7)で表わされる芳香族ジアミン残基70モル%から1モル%よりなり、aは0または1のいずれかである。また(化7)式中のBは(化8)、(化9)、(化10)のいずれかで表わされる基である。さらに、Zは、(化11)で表わされるシロキサンジアミン残基であり、m、nの間の関係は  $0.7 \leq m / (m+n) \leq 0.98$ 、 $0.02 \leq n / (m+n) \leq 0.3$  であり、aは0または1、bは  $40 \leq b \leq 100$  を満たす整数である。〕

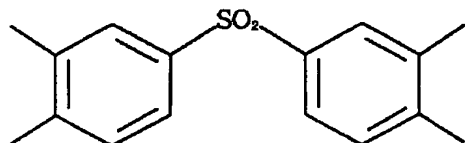
## 【化2】



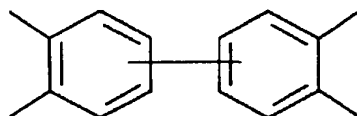
## 【化3】



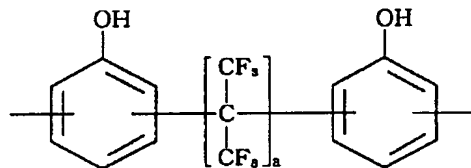
## 【化4】



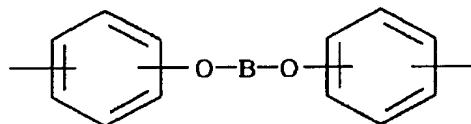
## 【化5】



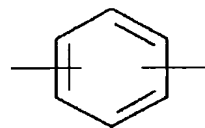
## 【化6】



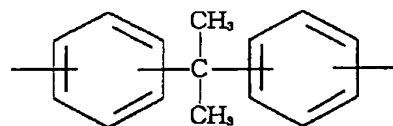
## 【化7】



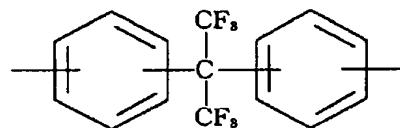
## 【化8】



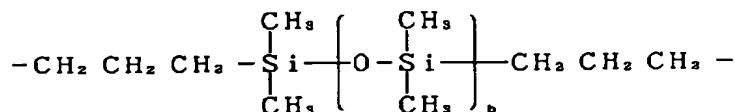
## 【化9】



## 【化10】



## 【化11】



## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱硬化性樹脂組成物に関し、特に低温、短時間の熱処理により耐溶剤性および密着性に優れた硬化皮膜が得られる熱硬化性ポリイミド樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般にポリイミド樹脂は耐熱性および電気絶縁性に優れているので、電子部品等の樹脂ワニスとして広く用いられている。しかしこの樹脂は限られた高沸点の有機溶剤にのみ溶解する。そのため一般にはポリイミドの前駆体であって、種々の有機溶剤に比較的易溶であるポリアミック酸を基材に塗布した後、300℃以上の温度で長時間加熱処理することにより、脱水、ポリイミド化する方法がとられている。しかしこの方法ではポリアミック酸を脱水してポリイミド化するために、高温且つ長時間の加熱を必要とする。したがって、基材の熱劣化を起こしやすく、一方加熱が不十分であると、得られる樹脂の皮膜中にポリアミック酸が残存し、耐湿性、耐腐食性等の低下の原因となる。これに対して、有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂の溶液を基材に塗布した後、加熱することにより溶剤を揮散させ、ポリイミド樹脂皮膜を形成する方法が知られている（特開昭60-83228号、

特開昭61-118424号、特開昭61-118425号、特開平2-36232号各公報参照）。しかしこれらの有機溶剤に可溶なポリイミド樹脂を用いて得られる樹脂皮膜は耐溶剤性に劣るという欠点を有している。

## 【0003】

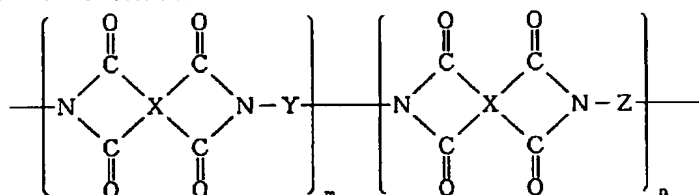
【発明が解決しようとする課題】本発明は比較的低温で短時間の熱処理により、高温条件下における基材への密着性および皮膜の耐久性に優れ、なおかつ耐溶剤性の良好なポリイミド樹脂硬化皮膜が得られる熱硬化性樹脂組成物を提供する。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、特定のポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、イミダゾール化合物および特定の溶剤からなる組成物が、上記の課題を解決できることを見出した。すなわち本発明は一般式（化12）で表わされる繰り返し単位からなる平均分子量5,000から150,000のポリイミド樹脂100重量部、エポキシ樹脂0.1重量部～20重量部、イミダゾール化合物0.05重量部～5重量部および有機溶剤からなることを特徴とする熱硬化性樹脂組成物である。

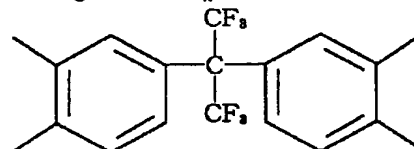
## 【0005】

## 【化12】

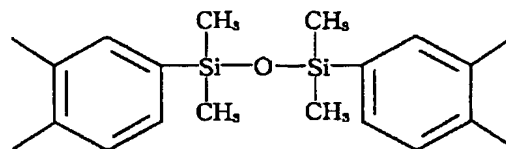


〔（化12）の式中、Xは（化13）、（化14）、（化15）、（化16）のいずれかで表わされる4価の有機基の少なくとも1種、Yは（化17）で示されるヒドロキシル基を有する芳香族ジアミン残基30モル%から99モル%および（化18）で示される芳香族ジアミン残基70モル%から1モル%よりなり、aは0または1のいずれかである。また、Bは（化19）、（化20）、（化21）のいずれかで表わされる基である。さらに、Zは、（化22）で表わされるシロキサンジアミン残基であり、m、nの関係は  $0.7 \leq m / (m+n) \leq 0.98$ 、 $0.02 \leq n / (m+n) \leq 0.3$  であり、aは0または1、bは  $40 \leq b \leq 100$  を満たす整数である。〕

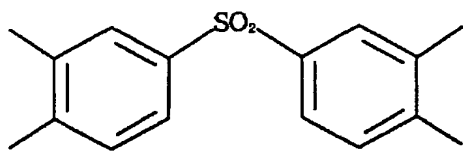
## 【化13】



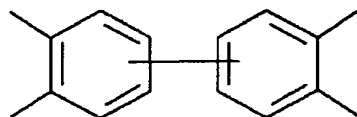
## 【化14】



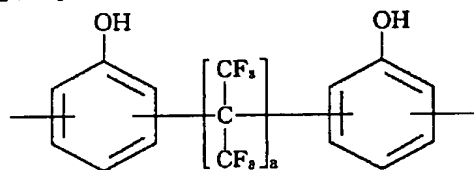
## 【化15】



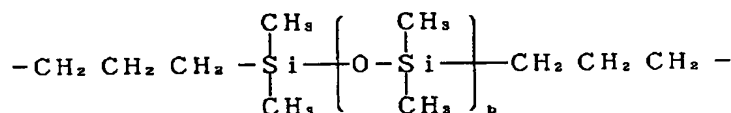
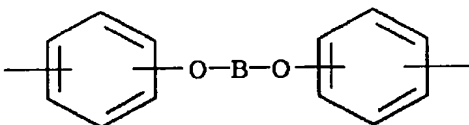
【化16】



【化17】



【化18】

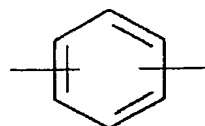


【0006】

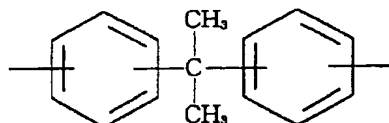
【発明の実施の形態】一般式(化1)で表わされるポリイミド樹脂中のXで表わされる4価の有機基は、(化2)で表わされる2,2-ジフェニルパーフルオロプロパン残基、式(化3)で表わされるシロキサン含有基、(化4)のジフェニルスルホン残基及び(化5)のビフェニル残基から選ばれる少なくとも1種の有機基である。Xが(化2)の2,2-ジフェニルパーフルオロプロパン残基もしくは(化4)のジフェニルスルホン残基であるとポリイミド樹脂の有機溶剤に対する溶解性を向上させることができ、(化3)で表わされるシロキサン含有基であると、本発明の組成物を硬化させることにより得られるフィルムの基材に対する接着性を向上させることができる。また(化5)のビフェニル残基であると、得られる硬化皮膜の強度を向上させることができる。

【0007】一般式(化1)においてYで示される2価の有機基は(化6)のヒドロキシル基を有する芳香族ジアミン残基30モル%から99モル%および(化7)で表される芳香族ジアミン残基70モル%から1モル%よりなる。ここで、ヒドロキシル基含有芳香族ジアミン残基の

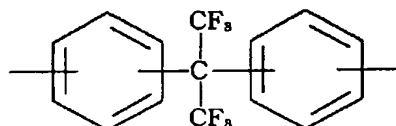
【化19】



【化20】



【化21】



【化22】

量が30モル%未満であると、架橋密度が低くなるため、硬化が不十分となり、耐溶剤性が低下する。(化6)のaは0または1のいずれかであり、a=1の場合はa=0の場合に比較して有機溶剤に対する溶解性を向上させることができる。また(化7)中のBは(化8)のフェニル基、(化9)ジフェニルパーフルオロプロパン残基もしくは(化10)のジフェニルパーフルオロプロパン残基のいずれかより選ばれる基である。

【0008】(化1)中のZで表わされる2価の有機基は(化11)で示されるシロキサン残基である。(化11)中のbはジメチルシロキサン単位の繰返し数を表し、40~100の整数であり、好ましくは40~80の整数である。bの値が40未満であると、高湿度条件下における本発明のポリイミド樹脂を主成分とする熱硬化性樹脂の基材に対する良好な接着性が得られず、また弾性率が悪くなる。逆に、100を超えると、ポリイミド樹脂が有機溶剤に対して十分な溶解性を示さなくなる。(化1)中のm、nの間の関係は $0.7 \leq m/(m+n) \leq 0.98$ 、 $0.02 \leq n/(m+n) \leq 0.3$ であり、このn/(m+n)が0.02未満であると、ポリイミド樹脂の弾性率が低下しない。逆に0.3を超えるとポリイミド樹脂のフィルム強

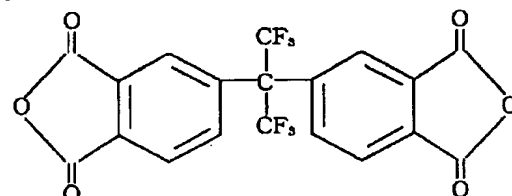
度が低下する。ポリイミド樹脂の平均分子量は、5,000～150,000であり、好ましくは20,000～150,000である。

【0009】(化1)で表わされるポリイミド樹脂の製造方法は従来公知の方法が使用可能で、例えば次のようにして製造することができる。(化23)で表わされる2,2-ビス(3,4-ベンゼンジカルボン酸アンヒドリド)パーフルオロプロパン、(化24)で表わされる1,3-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、式(化25)で表わされるビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホンジアンヒドリド、及び(化26)で表わされる3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジアンヒドリドからなる群から選ばれる少なくとも1種のテトラカルボン酸二無水物成分と(化27)で表わされるフッ素含有芳香族ジアミンおよび(化28)で表わされる芳香族ジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種のヒドロキシル基含有芳香族ジアミン成分と(化2

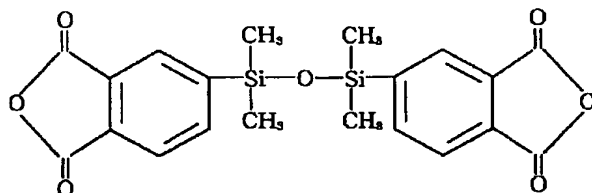
9)で表わされる芳香族ジアミン、(化30)で表わされる芳香族ジアミン、および(化31)で表わされるフッ素含有芳香族ジアミンからなる群から選ばれる少なくとも1種のジアミン成分と一般式(化32)(式中、bは前記のとおりである)で表わされるジアミノシロキサンとを、シクロヘキサノン等の溶剤中に仕込み、20～40℃程度で反応させてポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミック酸を合成する。

【0010】

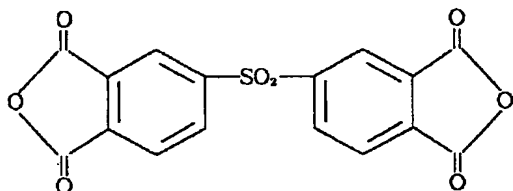
【化23】



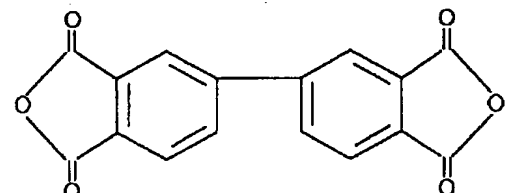
【化24】



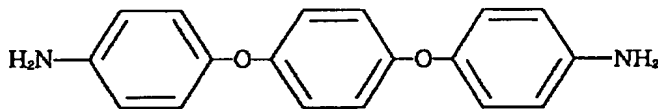
【化25】



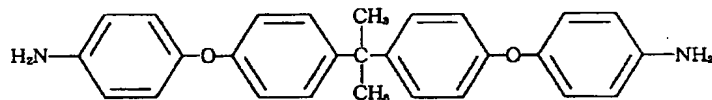
【化26】



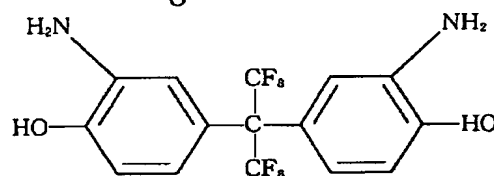
【化27】



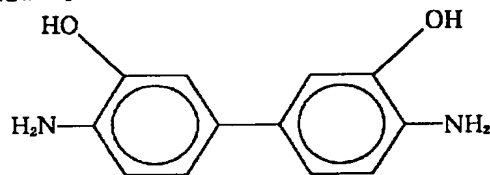
【化30】



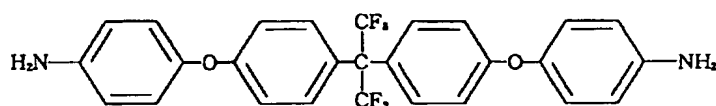
【化31】



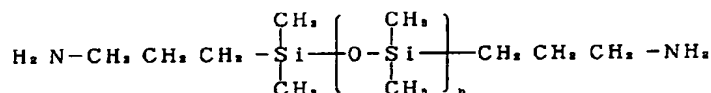
【化28】



【化29】



【化32】



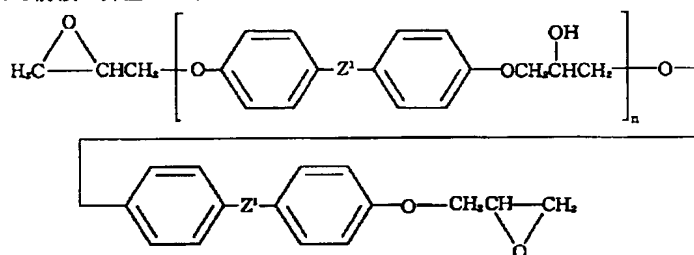
【0011】ここで、テトラカルボン酸二無水物成分に対するジアミン成分の割合は、ポリイミド樹脂の分子量の調整等の必要に応じて適宜決められ、通常モル比で0.95～1.05、好ましくは0.98～1.02の範囲である。なお、ポリイミド樹脂の分子量を調整するために、無水フタル酸、アニリン等の官能基含有原料を添加することも可能である。この場合の添加量は目的収量のポリイミド樹脂の量に対して2モル%以下が好ましい。引き続き、得られたポリアミック酸溶液を、通常80～200℃、好ましくは140～180℃の温度範囲に昇温させることにより、ポリアミック酸の酸アミド部分に脱水閉環反応を進行させ、ポリイミド樹脂が溶液として得られる。また無水酢酸/ピリジン混合溶液をポリアミック酸溶液に添加し、ついで得られた溶液を50℃前後に昇温させ、イミド化を

行う方法もある。

【0012】本発明において用いられるエポキシ樹脂は一般式(化33)で表わされるエポキシ樹脂である。一般式(化33)のエポキシ樹脂において、Z<sup>1</sup>が-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-の場合がビスフェノールF型であり、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-の場合がビスフェノールA型である。また、ビスフェノールF型エポキシ樹脂とビスフェノールA型エポキシ樹脂とを組み合わせ用いてもよい。エポキシ樹脂成分は本発明におけるポリイミド樹脂成分と良好な相溶性を示す。また触媒の存在下、比較的低温で該ポリイミド樹脂成分と反応硬化させることができ、硬化後は良好な耐熱性を示す。

【0013】

【化33】



【0014】エポキシ樹脂成分の配合量は、ポリイミド樹脂 100重量部に対して、通常 0.1～20重量部であり、好ましくは5～15重量部である。エポキシ樹脂成分が0.1重量部未満であると、得られる硬化皮膜の耐溶剤性が充分には得られない。20重量部を超えると、硬化皮膜の耐熱性がかえって低下する。

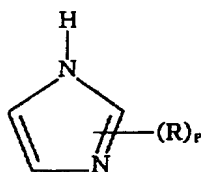
【0015】本発明に用いられるイミダゾール化合物は、ポリイミド樹脂とエポキシ樹脂とを反応硬化させる触媒である。イミダゾール化合物としては、例えば(化34)(式中、Rは1価の有機基または水素原子であり、pは1～3の整数であり、pが2または3の場合にはRは同一でも異なってもよい。)で示される化合物を挙げることができる。Rで示される1価の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ウンデシル基等の炭素原子数が1～20のアルキル基；フェニル基等のアリール基が挙げられる。必要に応じて上記の基の水素原子の一部または全部がヒドロキシル基で置換された基、例えばヒドロキシアルキル基でもよい。本発明に用

いられるイミダゾール化合物の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールおよび2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等が挙げられ、好ましくは2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール及び2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾールである。本発明の組成物におけるイミダゾール化合物の配合量は、ポリイミド樹脂 100重量部に対して通常0.05～5重量部でよく、好ましくは0.1～5重量部である。配合量が0.05重量部未満であると低温における硬化性が不十分となり、他方5重量部を超えると本発明の組成物の保存安定性を悪化させたり、本発明の組成物の成形品の耐熱性を低下させたりする。

【0016】

【化34】





【0017】本発明の組成物に使用される溶剤は、溶剤使用前の組成物と相溶性のあるものであればよい。これら好適な溶剤の具体例としては、テトラヒドロフラン、アニソール等のエーテル類；シクロヘキサノン、2-ブタノン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、2-オクタノン、アセトフェノン等のケトン類；酢酸ブチル、安息香酸メチル、γ-ブチロラクトン等のエステル類；ブチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセロソルブ類；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド類及びトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類が挙げられ、好ましくはケトン類、エステル類及びセロソルブ類であり、特に好ましくはγ-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、n-メチル-2-ピロリドンである。これらの溶剤は単独でも2種以上組み合わせて用いてもよい。本発明の組成物に添加すべき溶剤の量は、樹脂の溶解性、塗布時の作業性、皮膜の厚さ等を考慮して、通常ポリイミド樹脂濃度が1～40重量%となる範囲内で使用される。組成物の保存の際には比較的高濃度に調製しておき、使用の際に所望の濃度に希釈してもよい。

【0018】本発明のポリイミド組成物溶液は、従来のポリアミック酸溶液と異なり、塗布後に300℃以上のような高温での長時間の加熱を必要としない。例えば、本発明のポリイミド樹脂組成物を基材に塗布後、150～200℃の温度で1～4時間加熱すれば、溶剤が完全に除去され、かつ硬化でき、ポリイミド樹脂硬化皮膜を得るこ

とができる。本発明のポリイミド樹脂組成物は低温での硬化で皮膜を得ることができるので、比較的耐熱性の低い基材や熱で変質する材料に対しての皮膜剤として好適である。さらにこれまでのポリイミド樹脂組成物と比較して、簡便に硬化皮膜が得られるので、作業性向上及び省資源化に寄与するものと考えられる。

#### 【0019】

【実施例】以下実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

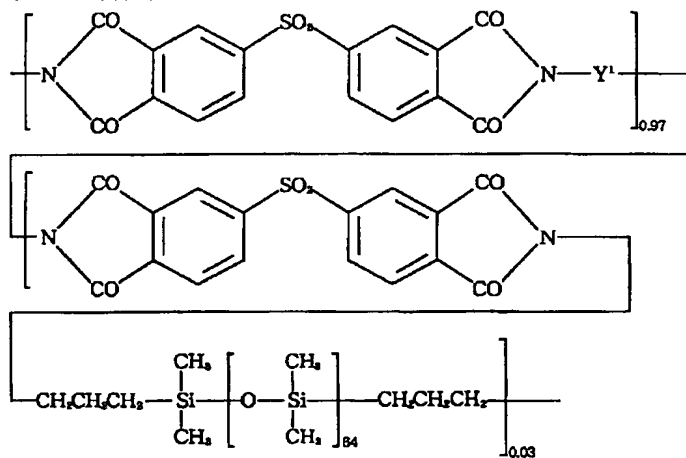
#### 【0020】(ポリイミド樹脂の合成)

(合成例1) 攪拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスホンテトラカルボン酸二無水物 35.8g (0.1 モル) およびn-メチル-2-ピロリドン400gを仕込んだ。ついで、ジアミノシロキサン〔但し一般式(化32)のbの平均が64のもの〕14.7g (0.003 モル)、4, 4'-(3, 3'-ジヒドロキシ)ジアミノビフェニル 10.9g (0.05 モル) および2, 2-ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン 19.3g (0.047 モル)をn-メチル-2-ピロリドン100gに溶解した溶液を反応系の温度が50℃を超えないように調節しながら、上記フラスコ内に滴下した。滴下終了後、さらに室温で10時間攪拌した。つぎに、該フラスコに水分受容器付き還流冷却器を取り付けた後、キシレン 30gを加え、150℃に昇温させてその温度を6時間保持したところ、黄褐色の溶液が得られた。こうして得られた溶液を室温(25℃)まで冷却した後、メタノール中に投じて再沈澱させた。得られた沈降物を乾燥したところ、下記(化35)を繰り返し単位とするポリイミド樹脂を得た。

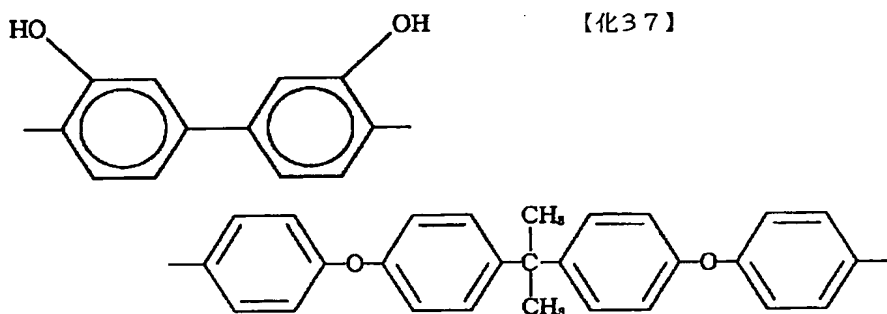
【0021】〔式中Y<sup>1</sup>は(化36)及び(化37)表わされる基であって、そのモル比が50:47である2価の有機基である〕

#### 【0022】

#### 【化35】



#### 【化36】



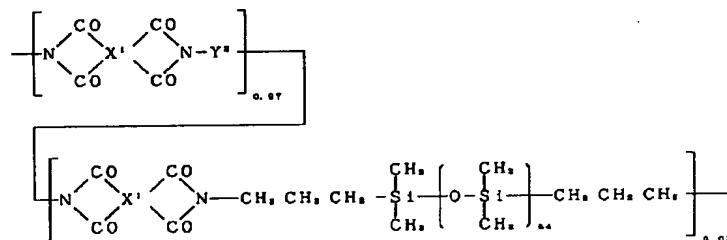
【0023】再沈澱された樹脂の赤外線吸収スペクトルを測定したところ、未反応のポリアミク酸に基づく吸収は現れず、 $1,780\text{cm}^{-1}$ および $1,720\text{cm}^{-1}$ にイミド基に基づく吸収を確認した。テトラヒドロフランを溶媒とするゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により、この樹脂の重量平均分子量（ポリスチレン換算）を測定したところ、35,000であった。この樹脂をポリイミド樹脂（a）とし、実施例及び比較例に供した。

【0024】（合成例2）攪拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 20.5g (0.07モル)、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンジアンヒドリド 12.8g (0.03モル) およびγ-ブチロラクトン300gを仕込んだ。ついで、ジアミノシロキサン〔ただし、一般式(化32)のbの平均が64のもの〕14.7g (0.003モル)、4, 4'-(3, 3'-ジヒドロキシ)ジアミノ

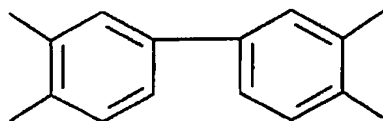
ビフェニル 13.1g (0.06モル) および2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]パーフルオロプロパン 15.2g (0.037モル) をγ-ブチロラクトン100gに溶解した溶液を反応系の温度が $50^{\circ}\text{C}$ を超えないように調節しながら、上記フラスコ内に滴下した。これ以後の操作は、全て合成例1と同様に行い、式(化38)を繰返し単位とするポリイミド樹脂を調製した。得られた樹脂の重量平均分子量を合成例1と同様の条件で測定したところ、60,000であった。この樹脂をポリイミド樹脂(b)とし、実施例に供した。〔ここで $X^1$ は(化3)及び(化39)で表わされる基であって、そのモル比が70:30である4価の有機基であり、 $Y^2$ は(化36)、(化37)で表される基であって、そのモル比60:37である2価の有機基である〕

【0025】

【化38】



【化39】



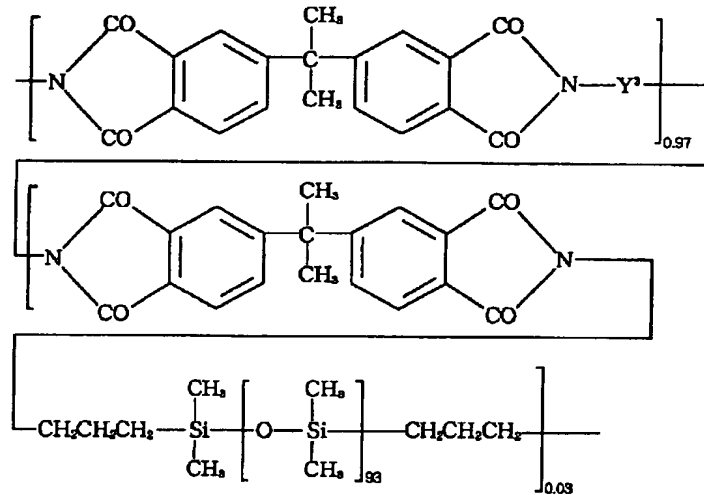
【0026】（合成例3）攪拌機、温度計及び窒素置換装置を備えたフラスコ内に、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)パーフルオロプロパングアンヒドリド 44.4g (0.1モル) およびシクロヘキサノン300gを仕込んだ。ついで、ジアミノシロキサン〔但し、一般式(化32)のbの平均が93のもの〕21.2g (0.003モル)、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン 7.9g (0.027モル) および2, 2-ビス[4-(4-ア

ミノフェノキシ)フェニル]プロパン8.2g (0.02モル) をシクロヘキサノン100gに溶解した溶液を反応系の温度が $50^{\circ}\text{C}$ を超えないように調節しながら、上記フラスコ内に滴下した。これ以後の操作は、合成例1と同様に行い、(化40)を繰返し単位とするポリイミド樹脂を調製した。得られた樹脂の重量平均分子量を合成例1と同様の条件で測定したところ、125,000であった。この樹脂をポリイミド樹脂(c)と称し、実施例に供した。

〔ここで $Y^3$ は(化36)、(化37)、(化41)で表される基であって、そのモル比が50:27:20である2価の有機基である〕

【0027】

【化40】



【化41】



【0028】（ポリイミド樹脂組成物の調製）ポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、イミダゾール化合物及び溶剤を表1に示す配合比率で混合し、各種の熱硬化性ポリイミド樹脂組成物を調製した。なお表中の部は全て重量部を表す。

【0029】（ポリイミド樹脂組成物の硬化皮膜の形成及びその性能評価）上記で得られた各ポリイミド樹脂組成物を、それぞれガラス基板上に塗布し、80℃の温度で30分、さらに180℃の温度で1時間加熱し、ポリイミド樹脂硬化皮膜を形成した。得られた硬化皮膜を40℃のメチルエチルケトンに5分間浸漬した後、皮膜の表面を観察しその結果を表2に示した。また表1の熱硬化性ポリ

イミド樹脂組成物を銅基板および鉄基板上に塗布し、80℃で30分、さらに180℃で1時間加熱し、ポリイミド樹脂硬化皮膜を形成した。ついでこれらを2.1気圧の飽和水蒸気中に24時間放置した後、基盤目剥離テスト（JIS K5400）を行い、高湿度条件下の接着性を評価し、その結果を表2に示した。なお表2中の数値（分子/分母）は、分画数100（分母）当たり、剥離しない分画数（分子）を表す。即ち100/100の場合は全く剥離せず、0/100の場合はすべて剥離したことを示す。

【0030】

【表1】

		組 成							
		ポリイミド樹脂	(部)	エポキシ樹脂	(部)	イミダゾール化合物	(部)	溶 剤	(部)
実施例	1	(a)	100	(K)	10	2-エチルイミダゾール	0.2	メチルエチルケトン	400
	2	(b)	100	(K)	20	2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール	0.5	2-ヘプタノール γ-ブチロラクトン	300 200
	3	(c)	100	(L)	5	2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール	0.1	シクロヘキサノン	400
比較例	1	(a)	100	-	-	-	-	メチルエチルケトン	400
	2	(a)	100	(K)	10	-	-	メチルエチルケトン	400
	3	(a)	100	-	-	2-エチルイミダゾール	0.5	メチルエチルケトン	400

(K)：一般式(化33)において、Z'が-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-であり、nが0.5のもの

(L)：一般式(化33)において、Z'が-CH<sub>2</sub>-であり、nが0.8のもの

【表2】

	メチルエチルケトン に対する耐性 (外観)	接着性 (基盤目剥離テスト)	
		銅	鉄
実施例 1	表面平滑	100/100	100/100
実施例 2	表面平滑	100/100	100/100
実施例 3	表面平滑	100/100	100/100
比較例 1	溶解	100/100	100/100
比較例 2	溶解	40/100	30/100
比較例 3	溶解	100/100	100/100

## 【0031】

【発明の効果】本発明の熱硬化性樹脂組成物は種々の有機溶剤の溶液であり、使用時には低温、短時間の加熱処理により容易に溶剤を除去して、ポリイミド樹脂硬化皮膜を得ることができる。本発明の熱硬化性樹脂組成物の皮膜は、ポリイミド樹脂のそれが本来有する耐熱性およ

び優れた機械強度を有するとともに、アルコール、ケトン系等の溶剤に対する耐性も高く、さらに鉄、銅、ニッケル、アルミニウム等の金属に対する高温条件下での接着性および皮膜耐久性にも優れる。従って種々の部品や基板の保護膜等として有用である。

---

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>  
C09D 179/08

識別記号

F I  
C09D 179/08

Z